

84-259538/42 SANYOCHEM IND LTD 25.02.83-JP031501	E11 SANN 25.02.83 J5 9157-091-A	E(5-G9C, 5-G9D) 232
<p>PRODUCTION CLAIMED</p> <p>Prepn. of phosphoric acid ester comprises reacting phosphoric anhydride with an organic hydroxyl cpd. under anhydrous conditions at above 115°C. Molar ratio of organic hydroxyl cpd. to phosphoric anhydride is 2-3-4 (pref. 2-7-3-3).</p> <p>ADVANTAGE</p> <p>Process gives phosphoric acid ester providing enhanced antistatic property under low humidity (e.g. 35-50 % R.H.) and reduced roller twinning-round under high humidity (70-85 % R.H.) during spinning.</p> <p>MATERIALS</p> <p>The organic hydroxyl cpd. is e.g. higher alcohol such as hexyl alcohol, octyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, tridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, oleyl alcohol, isostearyl alcohol, behenyl alcohol,</p>	<p>2-octyloctadecanol, cyclohexanol, cycloheptanol, an alkylene oxide adduct of an active hydrogen contg. cpd. such as alcohol, phenol, carboxylic acid.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>To lauryl alcohol (558 pts. wt., 3 mol) is added with stirring at 40-60°C over 1 hr. Phosphoric anhydride (142 pts. wt., 1 mol). The mixture is heated while passing nitrogen gas through it, and is reacted at 120-130°C for 8 hr. to give a reaction product which is a light yellow liquid at 40°C and has acid value 200. (6ppW-154EDDWBN No. 0/0).</p>	J59157091-A

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-157091

⑫ Int. Cl.
C 07 F 9/09

識別記号
7311-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 焼酸エステルの製造法

⑤ 特 許 願 昭58-31501
⑥ 出 計 願 昭58(1983)2月25日
⑦ 発 明 者 福田洋司

⑧ 出 計 人 三洋化成工業株式会社
京都市東山区一橋野本町11番地
の1

京都市上京区武者小路通新町東
入武者小路町417

明細書

1. 発明の名称

焼酸エステルの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 有機ヒドロキシル化合物と無水焼酸とを実質的に無水の条件下に反応させて焼酸エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシル化合物と無水焼酸とのモル比を2.3~4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする焼酸エステルの製造法。

2. 有機ヒドロキシル化合物が高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本説明は焼酸エステルの製造法に関するものである。

有機ヒドロキシル化合物と無水焼酸とを実質的に無水の条件下に反応させて焼酸エステルを製造

することは從来から知られているが、この方法において反応温度はできるだけ低温が好ましいとされている：例えば「ホスフォラス・アンド・イフ・ツ・コンパウンズ」巻II（インターナイエンス・パブリッシャーズ社1961年発行）1227頁には30~80℃の温度に維持すること、この温度範囲では生成物の組成は反応温度にあまり影響されず、より低い温度がより淡色の生成物を得るために有利であり、100℃に近い温度では著しい分解が起こると記載され、特公昭38-12524号公報には110℃以下に保つ必要があり110℃を超える温度では淡色して暗色の生成物を生成しやすいくこと、また特開昭54-125797号公報には $T \leq 75/(M-13)$ を満足する反応温度印で反応させる必要があり（Mはアルコールと無水焼酸とのモル比）上記温度以上では焼酸エステル塩の外殻が粘着性を帯び防錆工程におけるローラー巻き付きの発生が増加し所望する性能を期待できないことが記載されている。

しかるに、本発明者は塩々換剤を置ねた結果、反応系の温度を従来用いられていた温度よりも高

特開昭59-157091(2)

い温度に昇温することにより、予期に反して、従来品より優れた性能を有する構成エステルが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とを実質的に無水の条件下に反応させて構成エステルを製造するに当たり、有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とのモル比を23~4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする、構成エステルの製造法である。

本発明で使用される無水磷酸は一般式 P_2O_5 で示される実質的に無水の粒状物または、微細粉状に乾燥されたもので一般に市販されている（例えば日本化学工業製や、サ工業製の）ものを使用することができる。

本発明において有機ヒドロキシル化合物としては高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

高級アルコールとしては炭素数6以上のアルコール（炭素数が通常6~36（好ましくは8~22）の直鎖および／または分枝を有する飽和もしくは不飽

和の天然または合成の脂肪族アルコール（例えばヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2オクチルオクタデカノール、特開昭49-127000、特開昭54-125797号、特開昭50-194号公報記載の合成アルコール、側鎖を有する高級アルコール混合物など）、および炭素数6~8を有する脂環式アルコール（例えばシクロヘキサンノール、シクロペプタノール）が挙げられる。

活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物は、活性水素原子を少なくとも1個有する化合物1モルにアルキレンオキシド少くとも1モルを付加して得られる前記の化合物である。活性水素原子含有化合物としてはアルコール類（例えば上記高級アルコールおよび炭素数5以下のアルコールたとえばメタノール、エタノール、 n -ブロバノール、ブタノール、アミルアルコ-

ル、シクロブタノール等；ポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサンジオール等）、フェノール類（フェノール、クレゾール等；アルキルフェノールたとえば炭素数4~20好ましくは6~18のアルキル基（ブチル-, アミル-, オクチル-, ノニル-, デシル-, ドデシル-, オレイル-, オクタデシル-）などで置換されたラエノール、クレゾール等），カルボン酸（例えば炭素数6~22の高級脂肪酸たとえばカプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エルシン酸、ベヘニン酸など）酸アミド、メルカプタン類、アミン類、ヒマシ油およびその誘導体、モノ-, ジー-グリセリドなどが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては炭素数が2~8好ましくは2~4のアルキレンオキシド：エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-, 2,3-, 1,3-または1,4-ブテンオキサイド；およびこれらの併用系（ランダムおよびブロック）が挙げられる。活性水素原子含有化

合物およびそのアルキレンオキシド付加物の具体的としては特公昭32-6615号、特公昭38-12524号特開昭49-127000号公報記載のものが挙げられる。
有機ヒドロキシル化合物のうちで好ましいものは、高級アルコール；および炭素数6以上の炭化水素基（とくに脂肪族炭化水素基）を有する活性水素含有化合物のアルキレンオキシド付加物（とくにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物）である。とくに好ましいのは高級アルコールである。

本発明の製造法において、有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とのモル比(P_2O_5 1モルに対する有機ヒドロキシル化合物のモル数をいう)は23以上、4以下であり、好ましくは26~35であり、より好ましくは27~33である。上記モル比が23より低い場合は、本発明と同じ条件（温度）で反応させると、有機ヒドロキシル化合物の分解が著しくなり生成物が粘り性を帯び紡績工程におけるローラー巻き付きを増大させ制運性が悪くなる。またモル比が4より大きくなると、未反応の有機ヒド

特開昭59-157091(3)

ロキシル化合物が多く残存し、発煙性が高まると電性が悪くなり、好ましくない。

本発明において、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸との反応は実質的に無水の条件下（水の量は反応系中1%以下、 P_2O_5 1モル当り1モル以下）に行なわれる。

有機ヒドロキシル化合物および無水硫酸の投入混合は通常の方法、条件下で行なうことができる；通常、液状の有機ヒドロキシル化合物中に無水硫酸を徐々に添加して行なわれる。無水硫酸の添加は温度100℃以下で有機ヒドロキシル化合物が液状であれば任意の温度で行なえば良い。この温度が100℃を越えると反応物が褐色を呈する。或いは急速な反応を起し危険を伴う場合がある。

100℃以下の温度で保ちながら無水硫酸の全量を添加した後、必要により同温度で常に搅拌を続ける（たとえば30分～5時間）こともできる。

100℃以下の温度で無水硫酸を有機ヒドロキシル化合物中に分散（溶解、反応）させた反応系（磷酸エステル化生成物）は、本発明に従つて、

中和した形（塩）で供給することができる。塩を形成する陽イオンにはアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の金属、アンモニウムおよび有機アミンが含まれ、それらの具体例としては特公昭38-12524号公報記載のものが挙げられる。これらのうちで、好ましいのはアルカリ金属（ナトリウム、カリウム）である。

本発明に従つて、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸とのモル比を23～4とし且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することにより得られる磷酸エステルは、従来法による磷酸エステル（同じモル比で、115℃以上に昇温しないもの）に比して、低温下（たとえば35～50% R.H.) 帶電防止性に優れ低発煙性であり防護工程における高湿度（たとえば70～85% R.H.）のローラー巻き付きが少ない等の効果を有する。従来、より低い湿度が好ましいとされ110℃を越えると分解、変色が起こり、75/(M-13)を越える温度（Mはアルコールと無水硫酸とのモル比）ではローラー巻き付きが増加するとされていたことから、これより高い温度に昇

115℃以上の温度に昇温される。好ましくは118～200℃とくに好ましくは120～160℃に昇温される。

115℃以上に加热処理することにより後述するような顕著な効果（低湿下の帯電防止性、発煙性、高湿下のローラー巻き付きの改善）が得られ、これより低い温度ではこのような効果は達成できない。115℃以上に加热処理する時間は、加热温度により異なるが、一般に30分～15時間好ましくは1～10時間である。115℃以上の温度に昇温するにはしては、不活性ガス（窒素など）雰囲気中で（とくに反応系中に不活性ガスを吹き込みながら）加热を行なうのが好ましい。

本発明の方法を実施するに当り、必要により次亜塩酸、亜硫酸またはそれらの塩もしくはエステル（たとえば特公昭38-12524号公報記載のもの）のような着色防止剤の存在下に反応を行なうこともできる。これらの添加の時期、方法、添加量は上記公報記載のものと同じでよい。

本発明による生成物は遊離の塩（未中和）の形で、あるいは固々の塩基性化合物で適当なPHに

溶する本発明の方法により上述のような優れた効果が得られることは余り予測できない。

本発明による115℃以上に昇温したのと昇温しない従来のものとで上記のような効果の差異が生ずる理由は明らかでないが、GPC（ガスパーキューションクロマトグラフィー）においてチャートの各ピークの位置が前者では後者よりも分子量の高い側にずれて現われていることから、115℃以上に昇温することによつて生成物（磷酸エステル）中に触点性の高い、より高分子量（より高粘度）の複合磷酸エステルが生成しており、それによつて上述のような効果が得られるものと考えられる。

また、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸とのモル比が23より小さいものを115℃以上に昇温すると、分解、ヒドロキシル化合物の脱水結合等の好ましからざる副反応が起り、本発明の上記のような効果は得られず、ローラー巻き付きが多く帯電防止性の悪いものとなる。

本発明により得られる磷酸エステル（塩）は、上

特開昭59-157091(4)

剤など各種界面活性剤を挙げることができる。これらの配合割合は処理目的、要求される性能処理方法等に応じて種々異なることができる。配合量の一例を示すと次の通りである。

本発明による焼成エスチル(塗) : 20~100%	(好みしくは 40~80%)
平滑剤成分	: 0~50% (好みしくは 10~40%)
他の界面活性剤	: 0~80% (好みしくは 10~50%)

本発明による焼成エスチル(塗)および必要により平滑剤成分、他の界面活性剤を含有する油剤の混雑への適用は通常の方法で行なうことができ、例えば水で乳化したエマルジョンの形(油剤の濃度は通常 0.1~10 質量 %)で、または非溶水(原油または有機溶剤)の形で、ローラー給油法、旋渦給油法、またはスプレー給油法など公知の給油方法により、合成繊維製造工程の任意の位置で給油することができる。また、浸漬給油法によつて処理剤を付与した後、処理繊維を乾燥熱処理し

述のような効果を有することから、各種繊維(とくにポリアミド、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ポリビニル纖維などの合成繊維)の給油処理剤、とくに紡糸延伸工場用油剤、紡績油剤として有用であり、また帯電防止剤(合成油用)、潤滑剤(金属潤滑剤など)、乳化剤(農業化粧品、乳化混合用など)、洗浄剤(各種洗剤、ドライクリーニング用など)としても有用である。

本発明により得られた焼成エスチル(塗)は、繊維処理剤として用いる場合、必然により種々の平滑剤や各種界面活性剤と併用することができる。このような物質としては、植物油、動物油、脂肪酸エスチル、ワックス、シリコン、高級アルコールなどの平滑剤;高級アルコール、脂肪酸、アルキルアミンのアルキレンオキサイド付加物などの非イオン界面活性剤;アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、スルホキート、他のホスフエート、脂肪酸石鹼などのアニオン界面活性剤;第四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤;アルキルベタインなどの弱性界面活性

その後再度スプレー法により再給油することもできる。適用の時期としては紡糸工程あるいは延伸直前の工程、延伸工程など種々の段階で適用でき、また繊維の形態としてはフィラメント糸(ヤーンチフィラメント糸)・ステープル、未延伸糸・延伸糸など種々のものが挙げられる。油剤の付着量は処理目的等に応じ広範囲にわたり異なることができるが、一般に量は、繊維に対し、固形分として油當 0.5~3% 好ましくは 0.8~0.3 質量 % である。

本発明による焼成エスチル(塗)を含有する油剤は、低湿度における帯電防止性が優れ且つ高湿度におけるローラー抱付きの少ない油剤である。

以下に、本発明を実施例でもつて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。〔以下において、部は質量部、%は質量%を示す(とくに規定されない限り)。〕

実施例 1

ラクリルアルコール 550 部(3 セル)を 40~60℃ の温度で攪拌下に熱水溶解 142 部(1 セル)を約 1 時間を要し徐々に添加した。その後窒素ガス

を通じながら昇温し 120~130℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ で微黄色透明液状で酸価 220、結合酸 21 であつた。

比較例 1

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 50~60℃ で 8 時間反応させた。生成物は、温度 40℃ でややカスミのある微黄色液状で酸価 2066、結合酸 215 であつた。

実施例 1 および比較例 1 で得られた焼成エスチルを弱性ソーダ水溶液で中和し pH を 7(1% 水溶液で測定)に調整した。

これらの焼成エスチル塗について下記試験法に従つて、绝缘性、電気抵抗、帯電量及びローラー巻付きの性能試験を行なつた。その結果を表-1 に示す。

表 - 1

	実施例 1	比較例 1
発 場 性	860	6440
電 気 抵 抗 (Ω)	25×10^6	3×10^6
発生荷電圧 カード試験	0	-20 ~ -70
(V)	試験試験	-50 ~ -150
ローラー巻付き (回)	8	17

試験法

(1) 絶縁性

試料の10%水溶液を直径45mmの円筒金剛球容器上に均一に海綿状に盛り、これを所定の温度200°Cで加熱した時に発生する煙量をデジタル粉塵計(柴田化学器械製)にて測定する。数値は加熱開始後3~6分の間の収斂値を示し、小さい程結果が少ない。

(2) 電気抵抗

ポリエチレンテープ(15d,300μ)に対して試料を浸漬給油法によつて、0.1%沾着した。この試験を20°Cで40%R.H.の条件下一夜間調湿して平衡水分量にした後、試用10gの表面

特開昭59-157091(5)
諸種電気抵抗を超純線計SM-5型(東亜電波製)にて測定する。

(4) 発生荷電圧

(5) カード試験

上記同様で処理、調湿した試料300gを小形フットカード(筋出速度15cm/min)で筋出ししケイツの発生荷電圧を測定式電位差測定器で測定する。温度20°C, 40% R.H.

(6) 複合試験

上記カード上りのスライバー280gをシャーレ式小形錐条板で2回繰返し複合した時のケイツの発生荷電圧を測定式電位差測定器で測定する。温度20°C, 40% R.H.

(5) ローラー巻付き

2回複合を繰返したスライバーを27°Cで80%R.H.の条件下一夜間調湿して平衡水分量にした後、シャーレ式小型錐条板(ゴム鋼クリヤフをはずした状態)で筋出しゴムローラーへの巻付け回数を測定する。スライバーは100grain/6ydを2000回使用する。温度27°C, 80% R.H.

C, 80% R.H.

実施例

タクリルアルコール5022部(27モル)と無水硫酸142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40°Cで淡黄色透明液状で融点234、結合粘度233であつた。

比較例2

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度50~60°Cで8時間反応させた。生成物は温度40°Cでややカスミのある淡黄色液状で融点225、結合粘度230であつた。

実施例2および比較例2で得られた構造エスターを、実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-2に示す。

表 - 2

	実施例 2	比較例 2
発 場 性	350	2420
電 気 抵 抗 (Ω)	6×10^6	5×10^6
発生荷電圧 カード試験	0	-30 ~ -80
(V)	試験試験	-100 ~ -300
ローラー巻付き (回)	6	11

実施例3

タクリルアルコール612088(33モル)と無水硫酸142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40°Cで淡黄色透明液状で融点212、結合粘度195であつた。

比較例3

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を50~60°Cで8時間反応させた。生成物は温度40°Cで淡黄色透明で融点210、結合粘度192であつた。

実施例3および比較例3で得られた構造エスターを実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-3に示す。

表 - 4

		実施例 4	比較例 4
発 燐 性	2340	5450	
電 気 阻 抗 (Ω)	56×10^3	15×10^3	
発生荷電圧 カード試験 (V)	0	-10~-80	
ローラー巻付 (回)	6	10	

実施例 5

セチルアルコール 726 部 (3 モル) を 60~70°C の油浴で攪拌下に無水硫酸 142 部 (1 モル) を約 1 時間を要し徐々に添加した。その後窒素ガスを通じながら昇温し 120~130°C で 8 時間反応させた。生成物は、温度 50°C で淡黄色液状で酸価 200、結合硝酸 186 であつた。

比較例 5

上記と同じ原料と反応モル比で、反応温度を 60~70°C で 8 時間反応させた。生成物は温度 50°C で僅くわずかにカスミのある淡黄色液状で酸価 188、結合硝酸 180 であつた。

実施例 1 および比較例 4 で得られた磷酸エステルを実施例 1 と同様に中和し性能評価した。その結果を表 - 4 に示す。

実施例 4

ミリスチルアルコール 639 部 (3 モル) と無水硫酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 50°C で淡黄色液状で酸価 200、結合硝酸 186 であつた。

比較例 4

上記と同じ原料と反応モル比で、反応温度を 60~70°C で 8 時間反応させた。生成物は温度 50°C で僅くわずかにカスミのある淡黄色液状で酸価 188、結合硝酸 180 であつた。

実施例 1 および比較例 4 で得られた磷酸エステルを実施例 1 と同様に中和し性能評価した。その結果を表 - 4 に示す。

結果を表 - 5 に示す。

表 - 5

		実施例 5	比較例 5
発 燐 性	8600	13400	
電 气 阻 抗 (Ω)	2×10^3	2×10^3	
発生荷電圧 カード試験 (V)	0 ~ -20	-100 ~ -200	
ローラー巻付 (回)	3	5	

実施例 6

ドバノール 23 (脱水剤 12, 13 の合成アルコール) 627 部 (3 モル) と無水硫酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 40°C で淡黄色透明液状で酸価 220、結合硝酸 210 であつた。

比較例 6

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 50~60°C で 8 時間反応させた。生成物は温度 40°C でややカスミのある淡黄色液状で酸価 2124、結合硝酸 210 であつた。

実施例 6 および比較例 6 で得られた磷酸エステ

ルを実施例 1 と同様に中和し性能評価した。その結果を表 - 6 に示す。

表 - 6

		実施例 6	比較例 6
発 燐 性	4250	11500	
電 气 阻 抗 (Ω)	14×10^3	25×10^3	
発生荷電圧 カード試験 (V)	0	0 ~ -20	
ローラー巻付 (回)	15	28	

以上の結果に示した如く本明細の製造法は、従来法に比べて優れていることは明らかである。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



平成 1. 3.13 発行

手続補正認

昭和63年11月17日

特許庁長官 古田文毅 認

1. 事件の表示

昭和58年特許第031501号



2. 発明の名称

焼成エスカルの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都府東山区一社野本町11番地の1

名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 田中武彦



4. 補正命令の日付

白発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

7. 補正の内容

別紙の通り。



(1) 明細書第4頁第12行の「シクロベブタノール」
を「シクロヘブタノール」に訂正する。

(2) 明細書第10頁第5行～6行の「(ガスバーミュー
ションクロマトグラフィー)」を「(ゲルバー
ミューションクロマトグラフィー)」に訂正する。

1-
(75)